

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-047552

(43)Date of publication of application : 18.02.2000

(51)Int.Cl.

G03H 1/02
G03F 7/004
G03F 7/032

(21)Application number : 10-214438

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1998

(72)Inventor : DEMACHI YASUYUKI
OE YASUSHI
KUME MAKOTO

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION FOR VOLUME-PHASE TYPE HOLOGRAM AND RECORDING MEDIUM FOR HOLOGRAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive composition for volume-phase type hologram with which dry development is enabled, it is not necessary to be sealed between cover films or glass substrates on the upper layer of photosensitive layers and transparency, weather resistance, sensitivity, diffraction efficiency and regenerative waveform reproducibility can be improved and a recording medium for hologram.

SOLUTION: This photosensitive composition for volume-phase type hologram is composed of a resin A which is solvent-soluble and becomes a solid on the conditions of ordinary temperature and ordinary pressure, cationic polymerizable monomer B which is a liquid on the condition of normal temperature and pressure, has a boiling point not lower than 100° C under normal pressure and further has a refractive index different from that of the resin A, photopolymerization initiator C for activating cationic polymerization when exposed to active rays, and sensitizing dye D having an amino group for sensitizing the photopolymerization initiator C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-47552

(P2000-47552A)

(43) 公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 H 1/02		G 0 3 H 1/02	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004	2 K 0 0 8
	5 2 1		5 2 1
7/032	5 0 1	7/032	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-214438

(22) 出願日 平成10年7月29日 (1998.7.29)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 出町 泰之

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 大江 靖

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 久米 誠

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

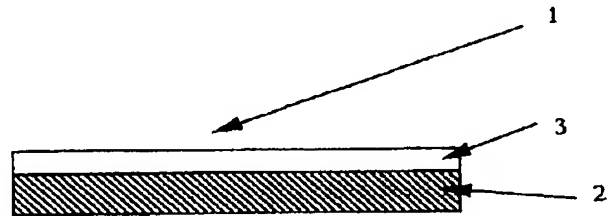
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 体積位相型ホログラム用感光性組成物およびホログラム用記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 乾式現像が可能であり、かつ感光層の上層にカーフィルムまたはガラス基板間に封入することを必要とせず、高透明性であるとともに耐候性に優れ、かつ高感度、高回折効率、再生波長再現性に優れた体積位相型ホログラム用感光性組成物およびホログラム用記録媒体を提供することを目的とする。

【解決手段】 溶剤可溶性で常温、常圧で固体である樹脂(A)と、常温、常圧で液体で、かつ常圧で沸点が100℃以上であり、さらに樹脂(A)と屈折率の異なるカチオン重合性モノマー(B)、と、化学作用放射線に露光するとカチオン重合を活性化する光重合開始剤(C)と、光重合開始剤(C)を増感するアミノ基を有する増感色素(D)からなることを特徴とする、体積位相型ホログラム用感光性組成物である。



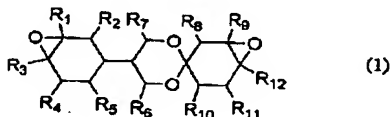
【特許請求の範囲】

【請求項1】記録媒体中にレーザー光またはコーヒレント性の高い光である参照光と、同じレーザー光またはコーヒレント性の高い光である対象光とを照射し、干渉パターンを形成しホログラムを作成する場合に使用される体積位相型ホログラム用感光性組成物において、
 溶剤可溶性で常温、常圧で固体である樹脂(A)と、
 常温、常圧で液体で、かつ常圧で沸点が100℃以上であり、さらに樹脂(A)と屈折率の異なるカチオン重合性モノマー(B)と、
 化学作用放射線に露光するとカチオン重合を活性化する光重合開始剤(C)と、
 光重合開始剤(C)を増感するアミノ基を有する増感色素(D)からなることを特徴とする、体積位相型ホログラム用感光性組成物。

【請求項2】上記カチオン重合性モノマー(B)が、樹脂(A)との屈折率差が少なくとも0.01以上であり、構成単位中に脂環式エポキシ基、グリシジル基、環状エーテル、環状スルフィド、環状イミン、環状ジスルフィド、ラクトン、ラクタム、環状ホルマール、環状イミノエーテル、またはビニルエーテルのいずれかを少なくとも1つ含むことを特徴とする、請求項1記載の体積位相型ホログラム用感光性組成物。

【請求項3】請求項2記載のカチオン重合性モノマー(B)が下記一般式(1)で表されることを特徴とする、請求項1記載の体積位相型ホログラム用感光性組成物。

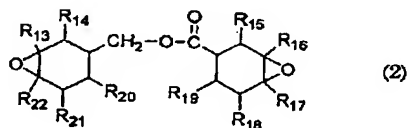
【化1】



(式中、Rnは水素原子、あるいはアルキル基、ハロゲン基、ニトロ基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基から選ばれるいずれかの基である)

【請求項4】請求項2記載のカチオン重合性モノマー(B)が下記一般式(2)で表されることを特徴とする、請求項1記載の体積位相型ホログラム用感光性組成物。

【化2】



(式中、Rnは水素原子、あるいはアルキル基、ハロゲン基、ニトロ基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基から選ばれるいずれかの基である)

【請求項5】増感色素(D)が、光重合開始剤(C)のプレンスッテド酸もしくはルイス酸により退色もしくは消色されることを特徴とする、請求項1記載の体積位相型ホ

ログラム用感光性組成物。

【請求項6】請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の体積位相型ホログラム用感光性組成物を溶媒に溶解して調製した感光液を、透明な支持体上に塗布、乾燥して感光層を設けてなる、ホログラム用記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、体積位相型ホログラム形成に用いられ、可視光、特にアルゴンイオンレーザー光に対して高感度、かつ解像度、回折効率、透明性などのホログラム特性の優れた感光性組成物であり、またさらに、耐候性、耐熱性、耐溶剤性および保存安定性に優れた体積位相型ホログラム用記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】ホログラム作製における一般的な方法は、多くの文献や専門書(例えば「ホログラフィ入門原理と実際」(久保田敏弘著、朝倉書店)の第一章)に記載されている。これによると、ホログラム作製においては干渉性の良いレーザー光等を使用し、レーザーから出た光をビームスプリッターによって光を二つに分け、一方の光を対物レンズにより広げて被写体に当て、被写体の各点から反射光を生じさせる。この反射光はあらゆる方向に広がるため、被写体から適当な距離にある記録材料(例えば写真フィルム)にその反射光があたる。もう一方の光をミラーにより方向を変え、対物レンズで光を広げ記録材料に照射する。記録材料にこれら二つの光を重ねて露光する。被写体から反射されてくる光を対象光、もう一方の光を参照光という。露光した後、現像処理したものがホログラムとなる。記録された記録材料には被写体らしき物体の像は何もなく、その代わり参照光と対象光を重ねあわせることで干渉という現象が生じ、記録材料上には干渉縞模様が記録されることになる。この縞は干渉縞といわれるものであり、この干渉縞には物体の明るさに関する情報(振幅)とともにどの方向から光がやってきたかという情報(位相)も含まれている。これらの情報を干渉縞という形で記録したものがホログラムである。ホログラムには上記のような振幅、位相といった情報が記録されているため、記録を再生したとき三次元的に見えるのである。ホログラム記録には代表的な二つの記録方式がある。すなわち、透過型ホログラムと反射型ホログラムである。透過型ホログラムは、参照光と対象光とが記録材料面に対して同じ側から入射させ記録する方法である。これに対して、参照光と対象光が互いに反対方向から入射させ記録する方法を反射型ホログラムと呼ぶ。これらの記録方式は公知の方法(米国特許第3506327号公報、米国特許3532406号公報)である。

【0003】ホログラムは物体から伝播してくる光そのものを干渉縞の形で記録したものであるから、三次元画像再生ディスプレイ、干渉計測、光学素子などに利用さ

れる。また、ホログラムの再生像は他の技術のものとは異なっており、一見して区別ができるためクレジットカードや有価証券の偽造防止用のマークとしても用いられる。

【0004】体積位相型ホログラムは、ホログラム記録媒体中に光学的吸収がなく、記録される干渉縞は記録材料面にほぼ平行にできるため、干渉フィルターと同じ作用により白色光の中から波長幅の狭い特定の波長の光のみが選択的に反射できるため、近年ではディスプレイ用途だけではなく、自動車搭載用のヘッドアップディスプレイ（HUD）に代表されるホログラム光学素子（HOE）への応用が期待される。

【0005】体積型位相ホログラム用記録媒体は、可視光、特にアルゴンイオンレーザ光に対して高感度で感光し、かつ高い解像度を示すことが要求される。また、ホログラムの形成に用いられる場合、回折効率、再生波長再現性、バンド幅（再生光ピークの半値幅）等の特性がその目的に合うことが要求される。ヘッドアップディスプレイ（HUD）などの場合では、先に記載した特性の他に透明性、耐候性、耐摩耗性等がさらに要求される。

【0006】ホログラム特性を比較する場合、用いられる値として屈折率変調がある。これは記録材料に、二束の光の角度が同じようにして照射され、回折格子を形成したとき、その回折格子によって回折される光と入射光の割合すなわち回折効率と記録材料の厚さによる値である。屈折率変調は体積型ホログラムの露光部および未露光部、すなわち光の干渉により生じる光の明暗部での屈折率変化の定量的尺度である。屈折率変調はコーゲルニック（H. Kogelnik）の理論式（Bell. Syst. Tech. J., 48, 2909, 1996）により求めることができる。一般に、反射型ホログラムは透過型ホログラムに比べ解像度が高い、すなわち1mmあたりに形成される干渉縞の数が多いため、記録が困難であり、高い回折効率および屈折率変調を得ることが難しい。

【0007】現在、反射型ホログラムに使用されている主な記録材料は、ハロゲン化銀感光材料と重クロム酸ゼラチン、フォトポリマーである。ハロゲン化銀感光材料はホログラム特性の回折効率、感度ともに高い。しかし、この材料は記録の保存安定性、銀の粒径により左右される解像度、記録後の複雑な処理等を列挙すると作業性の面で十分満足できる材料でないといえる。また、重クロムゼラチンはハロゲン化銀系材料と異なり光の照射された部分が黒化することがないため、ホログラム再生時に光の吸収がない。このため、回折効率の高い二次元ホログラムや、三次元ホログラムを作製できる。このようにクロム酸ゼラチンは優れた材料で、反射型ホログラム用記録媒体として広く用いられている。しかしながら、この材料の欠点は感度が低く、保存安定性が悪いことと湿式現像を行うため再現性が悪いことである。

【0008】これに対して、高解像度、高回折効率などのホログラム特性を備えた材料として、ポリ-N-ビニルカルバゾールを用いたホログラム用記録媒体が挙げられる。ポリ-N-ビニルカルバゾールに加え、架橋剤として環状シス- α -ジカルボニル化合物と増感剤からなるホログラム用記録媒体（特開昭60-45283号公報）、1, 2, 5, 6, 7, 7-ヘキサクロロ-5-ノルボルネン-無水-2, 3-ジカルボン酸と色素からなるホログラム用記録媒体（特開昭60-27280号公報）、2, 3-ボルナンジオンとチオフラビンからなるホログラム用記録媒体（特開昭60-260080号公報）、チオフラビンTとヨードホルムからなるホログラム用記録媒体（特開昭62-123489号公報）等が提案されている。ところがこれらのホログラム用記録媒体は、ホログラム露光後の処理法として乾式現像方を必要とするため複雑な処理工程が必須となり、再現性に欠けることになる。また、これらの系ではポリ-N-ビニルカルバゾールを主剤とした感光性材料であるため、化学的安定性でかつ高解像度、耐環境性に優れているものの、ポリ-N-ビニルカルバゾールは結晶化しやすい化合物であり、そのため感材自体が白化してしまい透明性の再現性が悪くなる。これらの系ではさらなる向上が望まれている。

【0009】高感度で硬化できる材料として、光重合開始剤の構成成分である、3-ケトクマリン類とジアリールヨードニウム塩との組み合わせで用いる光硬化樹脂組成物（特開昭60-88005号公報）、さらに、該光開始剤と担持重合体としてポリメチルメタクリレートとを組み合わせたホログラム用記録媒体（特開平4-31590号公報）が提案されている。これは化学的に安定でかつ高解像度、高感度である。しかしながら、湿式処理より空隙を形成させるため、再生波長のピーク波長のばらつき、また、現像の際、膨潤溶媒に担持ポリマーが若干溶解するため、現像むらが起き易いという問題がある。さらに、ホログラム中に空隙が多数存在することから、耐熱性および耐熱圧性に劣るという問題点も有している。

【0010】湿式現像を必要とせずに、一回の処理でホログラムを作製することが可能な光重合型感光材料が、米国特許第3993485号公報および米国特許第3658526号公報により提案されている。前者は反応性および屈折率の異なる2つの重合可能な不飽和エチレン性モノマーと光重合性開始剤の組み合わせ、例えばシクロヘキシルメタクリレート、N-ビニルカルバゾールおよびベンゾインメチルエーテルからなり、これらを二枚のガラス基板に封入し、二光束で露光することによってホログラム記録できる感光性樹脂組成物である。または、同じ程度の屈折率を持つラジカル重合可能な不飽和エチレン性モノマーとそれが重合する際に架橋剤として働く不飽和エチレン性モノマー、および二つのモノマーと屈折率が異なる非反応性化合物と光重合性開始剤の4成分、例えばブチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トフェニルナフタレンおよびベンゾインメチルエーテル

からなるホログラム用感光性樹脂組成物である。これらは、二光束によってできる干渉縞の光の強度が高い部分で反応性の高いモノマーが重合し、重合が進むに連れてモノマーの濃度勾配が生じ、反応性の高いモノマーは光強度の高い部分に集まり、反応性の低いモノマーは光強度の低い部分に拡散する。このようにして干渉縞が屈折率差として記録され、体積位相型ホログラムが作製される。これらは湿式現像方を必要としないため、再生光ビークの再現性に優れる光重合性感光性材料である。しかしながら、上記に記載したようにガラス基板間に封入した後に露光を行わなければならないという作業上の欠点がある。

【0011】後者の特許では、ポリマーバインダー中に液体モノマーおよび不飽和エチレン性二重結合を有するモノマーおよび光重合開始剤を配合したホログラム用記録媒体からなる安定なホログラムの製造法が開示され、化学放射線の一回露光によって、永久的な体積位相型ホログラムが得られる。形成されるホログラムは、引き続き化学放射線の前面露光により、記録を定着する。

【0012】また、米国特許第3658526号公報に開示されたホログラム用記録媒体の製造法も含めた改良技術として、米国特許第4942112号公報および米国特許第5098803号公報、また特開平2-3082号公報に開示されている。これらは熱可塑性樹脂、重合可能な不飽和エチレン性モノマーおよび光重合性開始剤を基本組成とし、屈折率変調を向上させるために熱可塑性樹脂または光重合性不飽和エチレン性モノマーのどちらか一方に芳香環を有する化合物を用いて屈折率差を付けている。また、これらと同様に高分子量の樹脂をバインダーとして用いた場合、露光時におけるモノマーの拡散性の制限から、多くの露光量が必要になると伴に高い回折効率が得られないため、非反応性可塑剤を添加している。これらの体積位相型感光性組成物において、比較的屈折率変調の大きくすることが可能となった。しかしながら、まだ十分と言えず、これからの新しい体積位相型ホログラム用感光性組成物の出現を待ち望んでいる。さらにヘッドアップディスプレイ（HUD）などに使用される場合に必要とされる耐熱性、透明性、耐候性、耐摩耗性を兼ね備えた体積位相型ホログラム用記録媒体の開発が期待される。

【0013】また系の露光時層構成は一般的に、基材、感光層、カバー層である。例えば、特開平2-3082号公報に記載されている体積位相型感光性記録材料の層構成は、ガラス基板、光重合性層、ポリエチレンテレフタレートフィルムである。この系の重合機構はラジカルが重合の活性種であり、活性酸素の多い場ではラジカル活性種が失活してしまう。もちろん、空気中には多くの酸素が存在するため、その中には活性酸素も含まれている。そこで、この光重合層の上層にあるポリエチレンテレフタレートフィルムが酸素遮断の役割し、効率よい重合が行われるようにしている。この酸素によるラジカル

失を防ぐため、これらの系ではカバーシートが必須となってしまう、作業性操作上の欠点となっている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】上記した体積位相型ホログラム用感光性組成物は、屈折率変調を得るためのモノマーの重合性或いは分散性の問題、またモノマーを担持する担体および非反応性添加剤の添加による保存安定性の問題等や、さらにはホログラム作製における作業性、回折効率、透明性、再現性等のホログラム特性の問題を有しているが、特にこれまでの乾式現像法を用いる光重合型感光材料組成物においては、全てに共通した課題として高回折効率なホログラムを作製する場合に光重合層の上層に酸素遮断層としてカバーフィルムを設けなければならないか、または二枚のガラス基板間に封入しなければならないという作業上の問題がある。また、これらの系における回折効率では十分とは言えない。さらに、膜厚を薄くする場合などでは特に活性酸素の影響を顕著に受けてしまうので、これまでの体積位相型ホログラム用感光性組成物では膜厚制限があった。そこで本発明は、乾式現像が可能であり、かつ感光層の上層にカバーフィルムまたはガラス基板間に封入することを必要とせず、高透明性であるとともに耐候性に優れ、かつ高感度、高回折効率、再生波長再現性に優れた体積位相型ホログラム用感光性組成物、およびホログラム用記録媒体を提供することを目的とする。

【0015】

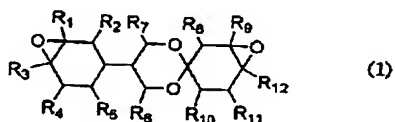
【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、請求項1記載の発明は、記録媒体中にレーザー光またはコヒーレント性の高い光である参照光と、同じレーザー光またはコヒーレント性の高い光である対象光とを照射し、干渉パターンを形成しホログラムを作成する場合に使用される体積位相型ホログラム用感光性組成物において、溶剤可溶性で常温、常圧で固体である樹脂(A)と、常温、常圧で液体で、かつ常圧で沸点が100℃以上であり、さらに樹脂(A)と屈折率の異なるカチオン重合性モノマー(B)、と、化学作用放射線に露光するとカチオン重合を活性化させる光重合開始剤(C)と、光重合開始剤(C)を増感するアミノ基を有する増感色素(D)からなることを特徴とする、体積位相型ホログラム用感光性組成物である。

【0016】また、請求項2記載の発明は、上記カチオン重合性モノマー(B)が、樹脂(A)との屈折率差が少なくとも0.01以上であり、構成単位中に脂環式エポキシ基、グリシジル基、環状エーテル、環状スルフィド、環状イミン、環状ジスルフィド、ラクトン、ラクタム、環状ホルマール、環状イミノエーテル、またはビニルエーテルのいずれかを少なくとも1つ含むことを特徴とする、上記の体積位相型ホログラム用感光性組成物である。

【0017】請求項3記載の発明は、カチオン重合性モノ

ノマー(B)が下記一般式(1)で表されることを特徴とする、上記の体積位相型ホログラム用感光性組成物である。

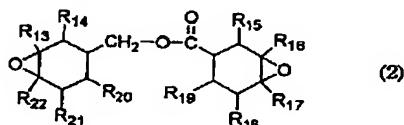
【化3】



(式中、Rnは水素原子、あるいはアルキル基、ハロゲン基、ニトロ基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基から選ばれるいずれかの基である)

【0018】請求項4記載の発明は、カチオン重合性モノマー(B)が下記一般式(2)で表されることを特徴とする、上記の体積位相型ホログラム用感光性組成物である。

【化4】



(式中、Rnは水素原子、あるいはアルキル基、ハロゲン基、ニトロ基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基から選ばれるいずれかの基である)

【0019】請求項5記載の発明は、増感色素(D)が、光重合開始剤(C)のプレンスッテド酸もしくはルイス酸により退色もしくは消色されることを特徴とする、上記の体積位相型ホログラム用感光性組成物である。

【0020】請求項6記載の発明は、上記の体積位相型ホログラム用感光性組成物を溶媒に溶解して調製した感光液を、透明な支持体上に塗布、乾燥して感光層を設けてなる、ホログラム用記録媒体である。

【0021】

【発明の実施の形態】次に、本発明をさらに詳細に説明する。本発明で用いる体積位相型ホログラム用感光性組成物は、担持体となる樹脂と光により発生したカチオン重合開始種により重合するモノマーの屈折率差を利用したものである。

【0022】本発明のホログラム用感光性組成物を構成する樹脂(A)は、溶剤可溶性で常温、常圧で固体である樹脂であり、具体的にはポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステルおよびそれらの部分加水分解物、ポリビニルアセテール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテール、ポリビニルフォルマール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、メチルセルロース、塩化ポリエチレン、塩化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリビニルスチレン、無水マレイン酸、これらの単独または共重合体または混合物からなる熱可塑性樹脂等

やビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールB、ビスフェノールAF、ビスフェノールS、ノボラック、o-クレゾールノボラック、p-アルキルフェノールノボラック等の名称で知られる各種フェノール化合物とエピクロロヒドリンとの縮合反応により製造されるエポキシ樹脂に代表されるような熱硬化性樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂は必要に応じて2種類以上混合して適用し、使用してもよい。

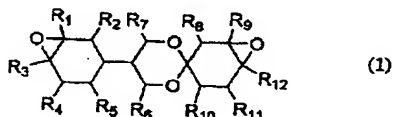
【0023】また、常温、常圧で液体で、かつ常圧で沸点が100℃以上であるカチオン重合性モノマー(B)としては、溶剤可溶性であり、常温、常圧で固体である樹脂成分との屈折率差が少なくとも0.01以上であることが好ましい。特に、モノマー中に脂環式エポキシ基、グリシジル基、環状エーテル、環状スルフィド、環状イミン、環状ジスルフィド、ラクトン、ラクタム、環状ホルマール、環状イミノエーテル、ビニルエーテルのいずれかが少なくとも1つ含まれることが望ましい。

【0024】具体例として、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)シクロヘキサン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-ターシャリブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、ジプロモフェニルグリシジルエーテル、ジプロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,2,7,8-ジエポキシオクタン、1,6-ジメチロールパーフルオロヘキサンジグリシジルエーテル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1,2,5,6-ジエポキシ-4,7-メタノベルヒドロインデン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-3',4'-エポキシ-1,3-ジオキサン-5-スピロシクロヘキサン、1,2-エチレンジオキシ-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメタン)、4',5'-エポキシ-2'-メチルシクロヘキシルメチル-4,5-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレングリコール-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジベート、ジ-2,3-エポキシシクロペンチルエーテル、ビニル-2-クロロエチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンメタノールジビニルエーテル、トリメチロールメタントリビニルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、アルダイトCY175(日本チバガイギ)、アルダイトCY177(日本チバ

ガイギ)、アルダイトCY179(日本チバガイギ)、アルダイトCY184(日本チバガイギ)、アルダイトCY192(日本チバガイギ)があげられる。これらは用途によっては二種類以上組み合わせて使用することも可能である。

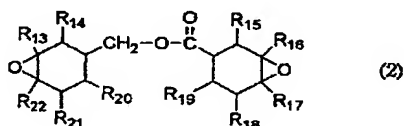
【0025】上記のうち、特に下記一般式(1)あるいは一般式(2)で表される化合物は、本発明において好適に用いられる。これらはそれぞれアルダイトCY179(一般式(1))、アルダイトCY175(一般式(2))として、日本チバガイギ社から販売されている。

【化5】



(式中、R_nは水素原子、あるいはアルキル基、ハロゲン基、ニトロ基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基から選ばれるいずれかの基である)

【化6】



(式中、R_nは水素原子、あるいはアルキル基、ハロゲン基、ニトロ基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基から選ばれるいずれかの基である)

【0026】また、カチオン重合を活性化させる光重合開始剤(C)としては、化学放射線に露光されるとブレンスツェド酸もしくはルイス酸を発生するものが好適に使用できる。具体的には、Macromolecules, 10, 1307, 1977.に記載の化合物、例えばジフェニルヨードニウム塩、ジトリルヨードニウム塩、フェニル(p-アニル)ヨードニウム塩、ビス(m-ニトロフェニル)ヨードニウム塩、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム塩、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウム塩などのヨードミウムのクロリド、プロミド、トリアリールスルホニウム塩、トリアリールホスホニウム塩、さらに鉄アレーン錯体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらを二種類以上組み合わせてもかまわない。

【0027】また、増感色素(D)はアミノ基を有し、前記の光重合開始剤のブレンスツェド酸もしくはルイス酸により退色もしくは消色されるものが好適に用いられる。具体的にはローダミンB、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、オーラミンO、ホスフェンR、アクリジオンオレンジ、アクリジンイエロー、セトフラビンT、プリリアントクレイスルブルー、ニュートラルレッド、チオニン、メチレンブルー、インジゴ、ピナシアノール、テトラフェニルボルフィリン、3,3'-カ

ルボニルイピス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-(2'-ベンゾチアゾール)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンズイミダゾール)-7-ジエチルアミノクマリン、3,3'-カルボニルビス(7-ジメチルアミノクマリン)、7-ジエチルアミノ-5',7'-ジメトキシ-3,3'-カルボニルビスクマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチル-7-ジエチルアミノケトクマリン、7-ジメチルアミノ-3-(4-ヨードベンゾイル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ジエチルアミノベンゾイル)クマリン、2-ベンゾイル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-プロペニトリル、2,5-ビス{[4-(ジエチルアミノ)-フェニル]メチレン}-シクロペンタノン、2,5-ビス{[4-(ジメチルアミノ)-フェニル]メチレン}-シクロペンタノン、2,6-ビス{[4-(ジエチルアミノ)-フェニル]メチレン}-シクロヘキサノン、2,6-ビス{[4-(ジメチルアミノ)-フェニル]メチレン}-シクロヘキサノン、3-エチル-2-[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニデン)メチル]-3H-ベンゾチアゾリニウムヨージド、3-エチル-2-[(1-エチル-2(1H)-キノリリデン)メチル]ベンゾチアゾリニウムヨージド、3-エチル-2-[3-(3-エチル-2-ベンゾオキサゾリニリデン)-1-プロペニル]ベンゾオキサゾリニウムヨージド、3-エチル-5-[2-(3-エチル-2-ベンゾアリニデン)エチリデン]ローダニン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-1-エチルピリジニウムヨージド、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-1-エチルピリジニヨージド、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-1-エチルベンゾチアゾニウムヨージドなどが挙げられる。また、これらの増感色素はホログラムの使用目的によって異なる化学作用放射線の波長に合うように選択することができ、用途によっては二種類以上を組み合わせて使用することも可能である。

【0028】ホログラム用記録媒体を作成するために、支持体上に本発明の体積位相型ホログラム用感光性組成物を塗布可能とするための溶剤としては、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、n-ブタノール、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、メチルセルソルブ、シクロヘキサン、クロロホルム、ジクロロメタン、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の溶剤が使用でき、目的に合わせてこれらを二種類以上混合して使用してもかまわない。

【0029】本発明の体積位相型ホログラム用感光性組成物において、各成分の分量は樹脂(A)100重量部、樹脂溶解溶剤100~250重量部、カチオン重合性モノマー(B)25~75重量部、および光重合開始剤(C)0.1~10重量部(好ましくは1~10重量部)、および増感色素(D)0.01~1重量部(好ましくは0.01~0.5重量部)とすることが好ましい。また、樹脂(A)とカチオン重合性モノマー(B)との屈折率差は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.03以上となるように、それぞれの成分を選択することが好ましい。

【0030】図1は、本発明のホログラム撮影用の体積位相型ホログラム用記録媒体1を示すものである。ホログラム用記録媒体1は、上記の各成分および溶媒を所定の割合で混合して得た感光液を、スピンコーター、ロールコーター、バーコーターなど公知の塗工手段を用いて、ガラス基板またはアクリル板、ポリカーボネート板、ポリエチレンフィルム、ポリナフタレンフィルム、ポリエチレニテレフタレートフィルム等の透明基材などの支持体2上に塗布し、感光層3を形成することにより得られる。また必要に応じて乾燥等を行ってもかまわない。

【0031】作製された記録媒体にホログラム露光を施し、露光後の記録定着工程は紫外光または可視光まで及ぶ光で全面露光し、未反応の開始剤、モノマー等を反応させてもかまわない。この時、加熱処理を同時にまたは逐次行ってもよい。

【0032】図2は体積位相型ホログラム撮影用の二光束光学系を説明する概略図である。レーザー5から発振されたレーザー光6は、ミラー7、ビームスプリッター8、スペイシャルフィルター9、レンズ10を介してホログラム用記録媒体1に照射される。なお、本発明では露光によるホログラム撮影後、定着工程を乾式処理で行っている。

【0033】干渉パターン of 露光工程における、本発明の体積位相型ホログラム用感光性組成物に適した光源としては、ヘリウム-カドニウムレーザー、アルゴンイオンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウムネオンレーザー等が利用できるが、これに限定されるものではない。

【0034】さらに、ホログラム作製後に記録定着する手段としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ等による全面露光や、オープンやホットプレートなどによる加熱などがあるが、これに限定されるものではない。また、これらの方法二種類以上を組み合わせたり、同時にまたは逐次行うようにしてもよい。

【0035】この体積位相型ホログラム用記録媒体1にホログラム画像を記録する場合に、画像に合わせてレーザー照射を加えることにより、レーザー照射部位の光干渉作用により光強度の高い部位は、樹脂(A)中に均一に分散しているカチオン重合性モノマー(B)が、レーザー(レーザー干渉光)照射により感光されると、光重合開始剤の作用によって重合しポリマー化するため、その周囲のカチオン重合性モノマー(B)の移動が生じる。このためレーザー照射部位の光干渉光強度の高い部位では、カチオン重合性モノマー(B)およびその反応物の濃度が高くなり、また光干渉作用により生じる光強度の低い部位では、カチオン重合性モノマー(B)およびその反応物の濃度が低下するので、光干渉作用による光強度の高い部位と低い部位のカチオン重合性モノマー(B)およびそ

の反応物の密度差から屈折率が異なることによる屈折率変調が生じ、ホログラム画像記録が行われるものである。

【0036】

【実施例】次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

《実施例1》樹脂(A)として、ポリ酢酸ビニル(Mw=83,000、Aldrich社)を100重量部、カチオン重合性モノマー(B)としてジプロモフェニルグリシジルエーテル(DBGE)を50重量部、光重合開始剤(C)としてジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネート系化合物(BBI-103、みどり化学)を5重量部、増感色素(D)として3-(2'-ベンゾチアゾール)-7-ジエチルアミノクマリンを1重量部をそれぞれ準備し、これらをメチルエチルケトンとトルエン(10:1.0)混合溶媒200重量部に溶解させ、攪拌し、感光液とした。この感光液を支持体としてのガラス基板2上に塗布、乾燥して感光層3(約15μm:乾燥時)を形成し、本発明のホログラム用記録媒体1を得た。

【0037】上述のようにして得られた体積位相型ホログラム用記録媒体1に対して、図2に示すホログラム撮影用の二光束光学系により、光源としてアルゴンイオンレーザー(514.5nm、露光量20mJ/cm²)を用いて露光をし、ホログラム記録を行った。ホログラム露光後、記録媒体1を100℃で3分間、加熱した。さらに、未反応物を完全に反応させるため、高圧水銀灯で200mJ/cm²の露光を行った。

【0038】得られたホログラムの回折効率η(400nm~700nm)を調べることでホログラム特性を評価した。この回折効率ηは、日本分光工業(株)製の分光光度計により測定した。この分光光度計は、幅3mmのスリットを有したフォトマルチメーターを、試料を中心にした半径20cmの円周上に設置できるものである。測定条件は幅0.3mmの単色光を試料に対して45°の角度で入射し、試料からの回折光Itを検出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かず直接入射光Ioを受光したときとの比を回折効率ηとした。その結果、得られたホログラムの回折効率ηは65%であった。

$$\eta = I_t / I_o$$

η: 回折効率

It: 回折光

Io: 入射光

【0039】また、得られたホログラムの耐熱性の評価は、ホログラム作製後150℃のホットプレート上に20分間静置したときのホログラム光学特性である再生光波長の変化量を調べることで評価した。その結果、再生波長の変化量は1nmであった。また、体積位相型ホログラム用記録媒体の透明性は前記記載の分光器により透過光量(400nm~700nm)を測定することで評価した。その結果、透過率は75%であった。

【0040】《実施例2~9》

実施例1のカチオン重合性モノマー(B):ジブロモフェニルグリシジルエーテル(DBGE)の代わりに、CY175(日本チバガイギ社)、CY179(日本チバガイギ社)、アルダイトCY192(日本チバガイギ社)を使用した。また、実施例1の光開始剤はジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネート化合物(BBI-103、みどり化学社)の代わりに、ジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロフホスフェイトネート化合物(BBI-102、みどり化学社)または鉄アレン錯体系化合物(イルガキュア261、日本チバガイギ社)を使用した以外は実施例1と同様に操作し、ホログラムを得た。得られたホログラムについて実施例1と同様の測定を行い、回折効率を求めた。結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

実施例	モノマー	開始剤	膜厚 (μm)	回折効率 (%)
2	DBGE	BBI-102	14.8	68
3	DBGE	イルガキュア261	14.5	70
4	CY175	BBI-103	15.6	80
5	CY175	BBI-102	15	81
6	CY179	BBI-103	15	82
7	CY179	BBI-102	14.9	80
8	CY192	BBI-103	15.6	69
9	CY192	BBI-102	15.3	70

実施例	樹脂	モノマー	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	SP1 (nm)	SP2 (nm)	TP1 (%)	TP2 (%)
10	PMMA	DBGE	14.9	74	528	525	68	73
11	PS	DBGE	14.8	89	528	514	78	78

【0044】

【発明の効果】以上述べたように本発明は、溶剤可溶性で常温、常圧で固体である樹脂(A)と、常温、常圧で液体で、かつ常圧で沸点が100℃以上であり、さらに樹脂(A)と屈折率の異なるカチオン重合モノマーで、好ましくはモノマーの構成単位中に脂環式エポキシ基、グリシジル基、環状エーテル、環状スルフィド、環状イミン、環状ジスルフィド、ラクトン、ラクタム、環状ホルマール、環状イミノエーテル、またはビニルエーテルのいずれかを少なくとも1つ含むカチオン重合性モノマー(B)と、化学作用放射線に露光するとカチオン重合を活性化する光重合開始剤(C)と、光重合開始剤(C)を増感するアミノ基を有する増感色素(D)から構成される体積位相型ホログラム用感光性組成物を用いることにより、記録媒体上層にカバーフィルム等を必要とせず、高い回折効率を有し、かつ耐熱性、透明性に優れたホログラムを提供することができる。特に、ホログラム特性の要求が厳しいホログラム光学素子への利用が期待される。 ※

* 【0042】《実施例10～11》

実施例1の樹脂(A):ポリ酢酸ビニル(PVAc)($M_w=83,000$, Aldrich)の代わりにポリメタクリル酸メチル(PMMA)($M_w=75,000$, Aldrich)、ポリスチレン(PS)($M_w=45,000$, Aldrich)を用いた以外は実施例1と同様に操作し、ホログラムを得た。得られたホログラムについて実施例1と同様の測定を行い、回折効率を求めた。その結果を表2に示す。なお、耐熱性は、ホログラム作製が終了した直後の再生光波長(SP1)と耐熱試験終了後の再生光波長(SP1)を比較することで評価した。また、透明性はホログラム作製が終了した直後の透過率(TP1)と乾式現像処理終了後の透過(TP2)を比較することで評価した。

【0043】

【表2】

※ 【図面の簡単な説明】

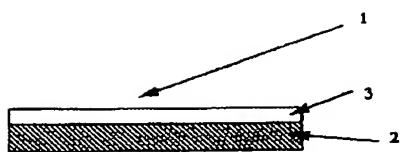
【図1】本発明の体積位相型ホログラム用記録媒体を示す断面図である。

【図2】本発明において、体積位相型ホログラムを撮影する場合に用いる記録方式の概略図を示す説明図である。

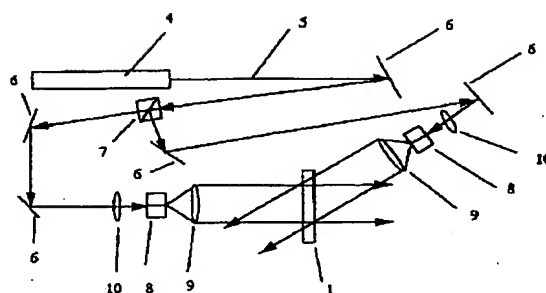
【符号の説明】

- 1…体積位相型ホログラム用記録媒体
- 2…基板
- 3…感光層
- 4…レーザー
- 5…レーザー光
- 6…ミラー
- 7…ビームスプリッター
- 8…スペシヤルフィルター
- 9…レンズ
- 10…レンズ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AA06 AA10
 AA11 AB14 AB20 AC08 AD01
 BC23 BD02 BD03 BD13 BD29
 CA27 CA41 CA43 CB00 CB52
 CB59 CC15 FA19
 2K008 DD13 FF17 HH01 HH06 HH13
 HH16 HH18